

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-146920

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月2日

(51) Int.Cl.⁶
B 3 2 B 17/10
27/00
27/30
31/00
C 0 3 C 17/42

識別記号

1 0 1

F I

B 3 2 B 17/10

27/00

27/30

31/00

C 0 3 C 17/42

1 0 1

D

審査請求 有 請求項の数19 OL (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-295058
(62) 分割の表示 特願平3-36775の分割
(22) 出願日 平成3年(1991) 2月5日

(31) 優先権主張番号 特願平3-24024
(32) 優先日 平3(1991) 1月23日
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

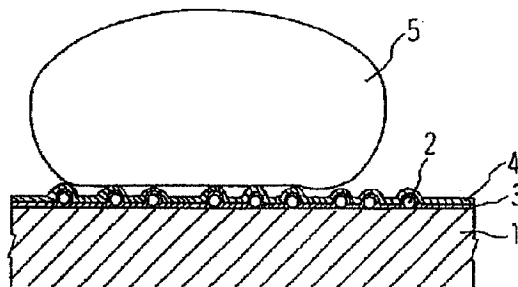
(71) 出願人 000005821
松下電器産業株式会社
大阪府門真市大字門真1006番地
(72) 発明者 小川 一文
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内
(74) 代理人 弁理士 池内 寛幸 (外2名)

(54) 【発明の名称】 撥水撥油性被膜を有する物品及びその形成方法

(57) 【要約】

【課題】 ガラス基体1の表面に微粒子2及びシリケートガラスが混合された凸凹を有する層3を設け、この上にフロロカーボン基およびシロキサン基を含むポリマー層又は単分子層からなる撥水撥油性膜4をシロキサン結合によって化学結合し、撥水撥油性の高い分子膜コーティング物体を提供する。

【解決手段】 ガラス基体1の表面に微粒子2及びシリケートガラスを塗布してサブミクロン〜ミクロンオーダーの凸凹を有する層3からなる粗面を形成し、この上に、例えば $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_1\text{SiCl}_3$ などのフッ素系界面活性剤を非水系の溶媒とともに薄く塗布し、脱塩化水素反応を起こさせ、次に過剰の界面活性剤を除去することにより、ガラス基体及び／又は微粒子表面にフッ素基を含む分子を結合させ、撥水撥油性の優れた被膜4を得、水5に対する濡水性を高める。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ガラス基体の表面の少なくとも一部分が

- a. シリカ下地層、及び
b. ベルフルオロアルキル アルキルシランで処理されている撥水撥油性被膜を有する物品。

【請求項2】 ガラス基体の表面に、微粒子及びシリケートガラスを混合し基体表面に塗布した後基体諸とも加熱ベーキング、電解エッチング、化学エッチング、サンドブラスト、スパッタリング及びラビング法から選ばれる少なくとも一種の手段により凸凹が形成されており、前記凸凹表面がベルフルオロアルキルアルキルシランで処理されている撥水撥油性被膜を有する物品。

【請求項3】 ベルフルオロアルキル アルキルシランが、 $CF_3-(CF_2)_n-R-SiX_pCl_{3-p}$ (n は0または整数、 R はアルキル基、エチレン基、アセチレン基、または Si 、酸素原子を含む置換基、 X は H またはアルキル基、シクロアルキル基、アリル基またはこれらの誘導体から選ばれる置換基、 p は0、1または2)、または $CF_3-(CF_2)_n-R-SiY_q(OA)_{3-q}$ (n は0または整数、 R はアルキル基、エチレン基、アセチレン基、または Si 、酸素原子を含む置換基、 X は H またはアルキル基、シクロアルキル基、アリル基またはこれらの誘導体から選ばれる置換基、 OA はアルコキシ基 (ただし、 A は H またはアルキル基)、 q は0、1または2) である請求項1又は2に記載の撥水撥油性被膜を有する物品。

【請求項4】 ベルフルオロアルキル アルキルシランが、下記の化合物から選ばれる少なくとも一つである請求項1～3のいずれかに記載の撥水撥油性被膜を有する物品。

- (1) $CF_3(CF_2)_5(CH_2)_2SiCl_3$ 、
- (2) $CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2SiCl_3$ 、
- (3) $CF_3CH_2O(CH_2)_{11}SiCl_3$ 、
- (4) $CF_3(CH_2)_2Si(CH_3)_2(CH_2)_{11}SiCl_3$ 、
- (5) $F(CF_2)_4(CH_2)_2Si(CH_3)_2(CH_2)_{11}SiCl_3$ 、
- (6) $CF_3COO(CH_2)_{11}SiCl_3$ 、
- (7) $CF_3(CF_2)_5(CH_2)_2SiCl_3$ 、
- (8) $F(CF_2)_8(CH_2)_2Si(CH_3)_2(CH_2)_{11}SiCl_3$ 、
- (9) $F(CF_2)_8(CH_2)_2Si(CH_3)_2(CH_2)_{11}SiCl_3$ 、
- (10) $CF_3CH_2O(CH_2)_{11}Si(OCH_3)_3$ 、
- (11) $CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2Si(OC_2H_5)_3$ 、
- (12) $CF_3(CH_2)_2Si(CH_3)_2(CH_2)_{11}Si(OCH_3)_3$ 、
- (13) $F(CF_2)_8(CH_2)_2Si(CH_3)_2(CH_2)_{11}Si(OCH_3)_3$ 、
- (14) $CF_3COO(CH_2)_{11}Si(OC_2H_5)_3$ 、

【請求項5】 ベルフルオロアルキル アルキルシランに加えて架橋剤としてベルフルオロアルキル アルキルクロルシランを用いた場合は、 SiX_sCl_{4-s} (X は H またはアルキル基の置換基、 s は0、1または2) を添加し、ベルフルオロアルキル アルキルアルコキシシランを用いた場合は、 $SiY_t(OA)_{4-t}$ (Y はアルキル基の置換基、 OA はアルコキシ基、(ただし、 A は H またはアルキル基) t は0、1または2) を添加する請求項1～4のいずれかに記載の撥水撥油性被膜を有する物品。

【請求項6】 シリカ下地層により、基体の表面が粗面化されている請求項1～5のいずれかに記載の撥水撥油性被膜を有する物品。

【請求項7】 基体の表面の粗面化の程度が、サブミクロン乃至ミクロンオーダの凸凹である請求項6に記載の撥水撥油性被膜を有する物品。

【請求項8】 ガラス基体の表面及び/又はシリカ下地層と、ベルフルオロアルキル アルキルシランとが、脱塩化水素反応又は脱アルコール反応により処理されている請求項1～7のいずれかに記載の撥水撥油性被膜を有する物品。

【請求項9】 シリカ下地層が、ガラス基材表面に $SiCl_4$ 、 $SiHCl_3$ 、 SiH_2Cl_2 、 $Cl-(SiCl_2O)_n-SiCl_3$ (n は整数) から選ばれる少なくとも一つの化合物を接触させ、脱塩化水素反応又は脱アルコール反応処理させ、加水分解させて形成されている請求項1～8のいずれかに記載の撥水撥油性被膜を有する物品。

【請求項10】 a. ガラス基体の表面の少なくとも一部分にシリカ下地層を付着させ、そして

b. 前記シリカ下地層をベルフルオロアルキル アルキルシランを含む組成物と接触させる工程からなるガラス基体上に撥水撥油性被膜を形成する方法。

【請求項11】 ガラス基体の表面に、微粒子及びシリケートガラスを混合し基体表面に塗布した後基体諸とも加熱ベーキング、電解エッチング、化学エッチング、サンドブラスト、スパッタリング及びラビング法から選ばれる少なくとも一種の手段により凸凹を形成し、前記凸凹表面にベルフルオロアルキル アルキルシランを接触させて処理する撥水撥油性被膜を形成する方法。

【請求項12】 シリカ下地層を付着させる工程を、基体表面上で珪素結合化合物を熱分解又はプラズマアッシングしてガラス層とする請求項11又は12に記載の方法。

【請求項13】 シリカ下地層を付着させる工程を、ガラス基材表面に $SiCl_4$ 、 $SiHCl_3$ 、 SiH_2Cl_2 、 $Cl-(SiCl_2O)_n-SiCl_3$ (n は整数) から選ばれる少なくとも一つの化合物を接触させ、脱塩化水素反応又は脱アルコール反応処理させ、加水分解させることにより形成する請求項10～12のいずれかに

記載の方法。

【請求項14】 ベルフルオロアルキル アルキルシランが、 $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_n-\text{R}-\text{SiX}_p\text{Cl}_{3-p}$ (n は0または整数、 R はアルキル基、エチレン基、アセチレン基、または Si 、酸素原子を含む置換基、 X は H またはアルキル基、シクロアルキル基、アリル基またはこれらの誘導体から選ばれる置換基、 p は0、1または2)、または $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_n-\text{R}-\text{SiY}_q(\text{OA})_{3-q}$ (n は0または整数、 R はアルキル基、エチレン基、アセチレン基、または Si 、酸素原子を含む置換基、 X は H またはアルキル基、シクロアルキル基、アリル基またはこれらの誘導体から選ばれる置換基、 OA はアルコキシ基 (ただし、 A は H またはアルキル基)、 q は0、1または2) である請求項10～13のいずれかに記載の方法。

【請求項15】 ベルフルオロアルキル アルキルシランが、下記の化合物から選ばれる少なくとも一つである請求項10～14のいずれかに記載の方法。

- (1) $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_1(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$,
- (2) $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$,
- (3) $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_1\text{SiCl}_3$,
- (4) $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_1\text{SiCl}_3$,
- (5) $\text{F}(\text{CF}_2)_4(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_1\text{SiCl}_3$,
- (6) $\text{CF}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_1\text{SiCl}_3$,
- (7) $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$,
- (8) $\text{F}(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_1\text{SiCl}_3$,
- (9) $\text{F}(\text{CF}_2)_4(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_1\text{SiCl}_3$,
- (10) $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_1\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$,
- (11) $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$,
- (12) $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_1\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$,
- (13) $\text{F}(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_1\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$,
- (14) $\text{CF}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_1\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$,

【請求項16】 ベルフルオロアルキル アルキルシランに加えて架橋剤としてベルフルオロアルキル アルキルクロルシランを用いた場合は、 $\text{SiX}_s\text{Cl}_{4-s}$ (X は H またはアルキル基の置換基、 s は0、1または2) を添加し、ベルフルオロアルキル アルキルアルコキシシランを用いた場合は、 $\text{SiY}_t(\text{OA})_{4-t}$ (Y はアルキル基の置換基、 OA はアルコキシ基、(ただし、 A は H またはアルキル基) t は0、1または2) を添加する請求項10～15のいずれかに記載の方法。

【請求項17】 シリカ下地層により、基体の表面が粗面化されている請求項10～16のいずれかに記載の方法。

【請求項18】 基体の表面の粗面化の程度が、サブミクロン乃至ミクロンオーダの凸凹である請求項17に記載の方法。

【請求項19】 ガラス基体の表面及び/又はシリカ下地層と、ベルフルオロアルキル アルキルシランとが、脱塩化水素反応又は脱アルコール反応により処理されている請求項10～18のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は、撥水撥油性被膜のおよびその製造方法に関するものである。さらに詳しくは、基体表面または基体表面のアンダーコート層を凸凹に粗面化処理した上に撥水撥油性被膜を設ける発明に関する。

【0002】

【従来の技術】建物や電化製品、乗り物、産業機器、鏡、眼鏡レンズ等には、耐熱性、耐候性、耐摩耗性などの超薄膜コーティングが要求されている。従来より撥水撥油を目的とした広く用いられているコーティング膜の製造方法は、一般に、 Al (アルミ) 基体などの表面をサンドブラシ、ワイヤブラシや化学エッチング等で荒し、さらにプライマー等を塗布した後、ポリ4フッ化エチレン等のフロロカーボン系微粉末をエタノール等に懸濁させた塗料を塗布し乾燥後、 400°C 程度で1時間程度ベーキング (焼き付け処理) をおこない、基体表面にフロロカーボン系ポリマーを焼き付ける方法が用いられてきた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、この方法では製造が容易である反面、ポリマーと基体は単にアンカー効果でのみ接着されているに過ぎないため、基体との密着性に限界があり、また、コーティング膜表面は 400°C の高温ベーキングをおこなうため表面が平坦化されて良好な撥水撥油面が得られなかった。従って、電化製品や自動車、産業機器等の撥水撥油性のコーティング膜を必要とする機器の製造方法としては不十分であった。

【0004】以上述べてきた従来法の欠点を鑑み、本発明の目的は、基体と密着性よく且つピンホール無く、しかも表面に凸凹があり撥水撥油性が優れたフッ素系コーティング膜の作成方法を提供し、建物や電化製品、乗り物、産業機器等の撥水撥油性に優れた耐熱性、耐候性、耐摩耗性コーティングを必要とする機器の性能を向上させることにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するため、本発明の第1番目の撥水撥油性被膜を有する物品は、ガラス基体の表面の少なくとも一部分が

a. シリカ下地層、及び

b. ベルフルオロアルキル アルキルシランで処理され

ていることを特徴とする。

【0006】次に本発明の第2番目の撥水撥油性被膜を有する物品は、ガラス基体の表面に、微粒子及びシリケートガラスを混合し基体表面に塗布した後基体諸とも加熱ベーキング、電解エッチング、化学エッチング、サンドブラスト、スパッタリング及びラビング法から選ばれる少なくとも一種の手段により凸凹が形成されており、前記凸凹表面がペルフルオロアルキル アルキルシランで処理されていることを特徴とする。

【0007】次に本発明の第1番目の撥水撥油性被膜を形成する方法は、

- a. ガラス基体の表面の少なくとも一部分にシリカ下地層を付着させ、そして
- b. 前記シリカ下地層をペルフルオロアルキル アルキルシランを含む組成物と接触させる工程からなることを特徴とする。

【0008】次に本発明の第2番目の撥水撥油性被膜を形成する方法は、ガラス基体の表面に、微粒子及びシリケートガラスを混合し基体表面に塗布した後基体諸とも加熱ベーキング、電解エッチング、化学エッチング、サンドブラスト、スパッタリング及びラビング法から選ばれる少なくとも一種の手段により凸凹を形成し、前記凸凹表面にペルフルオロアルキル アルキルシランを接触させて処理することを特徴とする。

【0009】前記物品及び方法においては、ペルフルオロアルキル アルキルシランが、 $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_n-\text{R}-\text{SiX}_s\text{Cl}_{4-s}$ 、(nは0または整数、Rはアルキル基、エチレン基、アセチレン基、またはSi、酸素原子を含む置換基、XはHまたはアルキル基、シクロアルキル基、アリル基またはこれらの誘導体から選ばれる置換基、pは0、1または2)、または $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_p-\text{R}-\text{SiY}_t(\text{OA})_{4-t}$ 、(nは0または整数、Rはアルキル基、エチレン基、アセチレン基、またはSi、酸素原子を含む置換基、XはHまたはアルキル基、シクロアルキル基、アリル基またはこれらの誘導体から選ばれる置換基、OAはアルコキシ基(ただし、AはHまたはアルキル基)、qは0、1または2)であることが好ましい。

【0010】また前記物品及び方法においては、ペルフルオロアルキル アルキルシランが、下記の化合物から

- (1) $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$
- (2) $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_2$
- (3) $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{11}\text{SiCl}_3$
- (4) $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_{11}\text{SiCl}_3$
- (5) $\text{F}(\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_{11}\text{SiCl}_3$
- (6) $\text{CF}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_{11}\text{SiCl}_3$
- (7) $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$

(8) $\text{F}(\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_{11}\text{SiCl}_3$

(9) $\text{F}(\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_{11}\text{SiCl}_2$

(10) $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{11}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

(11) $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$

(12) $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_{11}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

(13) $\text{F}(\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_{11}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

(14) $\text{CF}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_{11}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$

【0011】また前記物品及び方法においては、ペルフルオロアルキル アルキルシランに加えて架橋剤としてペルフルオロアルキル アルキルクロロシランを用いた場合は、 $\text{SiX}_s\text{Cl}_{4-s}$ 、(XはHまたはアルキル基の置換基、sは0、1または2)を添加し、ペルフルオロアルキル アルキルアルコキシシランを用いた場合は、 $\text{SiY}_t(\text{OA})_{4-t}$ 、(Yはアルキル基の置換基、OAはアルコキシ基、(ただし、AはHまたはアルキル基)tは0、1または2)を添加することが好ましい。

【0012】また前記物品及び方法においては、シリカ下地層により、基体の表面が粗面化されていることが好ましい。また前記物品及び方法においては、基体の表面の粗面化の程度が、サブミクロン乃至ミクロンオーダの凸凹であることが好ましい。

【0013】また前記物品及び方法においては、ガラス基体の表面及び/又はシリカ下地層と、ペルフルオロアルキル アルキルシランとが、脱塩化水素反応又は脱アルコール反応により処理されていることが好ましい。

【0014】また前記物品及び方法においては、シリカ下地層が、ガラス基材表面に SiCl_4 、 SiHCl_3 、 SiH_2Cl_2 、 $\text{Cl}-(\text{SiCl}_2\text{O})_n-\text{SiCl}_3$ 、(nは整数)から選ばれる少なくとも一つの化合物を接触させ、脱塩化水素反応又は脱アルコール反応処理させ、加水分解させて形成されていることが好ましい。

【0015】また前記物品及び方法においては、ガラス基体の表面及び/又はシリカ下地層と、ペルフルオロアルキル アルキルシランとが、脱塩化水素反応又は脱アルコール反応により処理されていることが好ましい。

【0016】

【発明の実施の形態】次に本発明の第1番目の実施形態は、基体表面に凸凹を作成する工程と、フロロカーボン基及びクロロシラン基を含む物質を混合した非水系の溶媒を塗布する工程、またはフロロカーボン基及びアルコキシシラン基を含む物質を混合した溶媒を塗布する工程と、加熱処理を行なう工程を含む。

【0017】次に本発明の第2番目の実施形態は、基体の表面に凸凹を作成する工程と、クロロシリル基を複数個含む物質を混ぜた非水系溶媒に接触させて前記基体表面の水酸基と前記クロロシリル基を複数個含む物質のク

クロシリル基とを反応させて前記物質を前記基体表面に析出させる工程と、非水系有機溶媒を用い前記基体上に残った余分なクロシリル基を物質を洗浄除去した後、水と反応させて、前記基体上にシラノール基を複数個含む物質よりなる単分子膜を形成する工程と、一端にクロルシラン基($\text{SiCl}_n\text{X}_{3-n}$ 基、 $n=1, 2, 3$, Xは官能基)を有し他の一端に直鎖状フッ化炭素基を含むクロシラン系界面活性剤を基体表面に化学吸着し単分子吸着膜を累積する工程とを含む。

【0018】前記本発明の第1または2番目の実施形態においては、表面に凸凹を作成する手段が、微粒子及びシリケートガラスを混合し基体表面に塗布した後基体諸とも加熱ベーキングを行なう方法、電解エッチング法、化学エッチング法、サンドブラスト法、スパッタリング法、またはラビング法から選ばれる少なくとも一種の方法であることが好ましい。

【0019】また前記本発明の第1または2番目の実施形態においては、基体表面に凸凹を作成する工程と、一端にクロルシラン基($\text{SiCl}_n\text{X}_{3-n}$ 基、 $n=1, 2, 3$, Xは官能基)を有するフロロカーボン系直鎖分子からなるフロロシラン系界面活性剤を用いて基体上に化学吸着膜を形成する工程とを含むことが好ましい。

【0020】また前記本発明の第1または2番目の実施形態においては、フロロカーボン基及びクロロシラン基を含む物質として、 $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_n-\text{R}-\text{SiX}_p\text{Cl}_{3-p}$ (n は0または整数、 R はアルキル基、エチレン基、アセチレン基、または Si 、酸素原子を含む置換基、 X は H またはアルキル基、シクロアルキル基、アリル基またはこれらの誘導体から選ばれる置換基、 p は0, 1または2)を用いることが好ましい。

【0021】また前記本発明の第1または2番目の実施形態においては、フロロカーボン基及びアルコキシシラン基を含む物質として、 $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_n-\text{R}-\text{SiY}_q(\text{OA})_{3-q}$ (n は0または整数、 R はアルキル基、エチレン基、アセチレン基、または Si 、酸素原子を含む置換基、 X は H またはアルキル基、シクロアルキル基、アリル基またはこれらの誘導体から選ばれる置換基、 OA はアルコキシ基(ただし、 A は H またはアルキル基)、 q は0, 1または2)を用いることが好ましい。

【0022】さらに前記実施形態においては、クロシリル基を複数個含む物質として、 SiCl_4 、 SiHCl_3 、 SiH_2Cl_2 、または $\text{Cl}-(\text{SiCl}_2\text{O})_n-\text{SiCl}_3$ (n は整数)を用いることが好ましい。

【0023】前記本発明の実施形態によれば、粗面化処理された基体の表面に、少なくともシロキサン結合を介してフッ素を含む化学吸着単分子膜が形成されているので、基体と密着性よく且つピンホール無く、しかも表面に凸凹があり撥水撥油性、耐熱性、耐候性、耐摩耗性等が優れたフッ素系コーティング膜とすることができる。

【0024】また、本発明においては、予めフロロカーボン系コーティング膜形成用基体表面に、ガラス微粒子及びシリケートガラスを混合塗布後ベーキングして表面がサブミクロン乃至ミクロンオーダーで凸凹のガラス被膜を作成したり、基体そのものをエッチングやサンドブラスト処理して粗面加工する工程を含めることにより、後工程で作成されたフロロカーボン系コーティング膜の表面に微細な凸凹を形成できる作用がある。従って、表面に任意の凸凹のあるきわめて撥水撥油性の優れたフロロカーボン系コーティング膜を形成できる。

【0025】なお、このときフロロカーボン基を有するポリマーは $-\text{O}-$ を介して基体と化学結合されているため、極めて密着性が優れている。また微粒子を塗布する方法においては、表面の凸凹の荒さは、シリケートガラスに添加する微粒子の直径と添加量で制御できる。

【0026】さらにまた、表面に凸凹を作成する工程の後、クロロシリル基を複数個含む物質を混ぜた非水系溶媒に接触させて前記基体表面の水酸基と前記クロロシリル基を複数個含む物質のクロロシリル基とを反応させて前記物質を前記基体表面に析出させる工程と、非水系有機溶媒を用い前記基体上に残った余分なクロロシリル基を複数個含む物質を洗浄除去した後水と反応させる工程を挿入し、前記基体上にシラノール基を複数個含む物質よりなる単分子膜を形成する工程と、一端にクロルシラン基($\text{SiCl}_n\text{X}_{3-n}$ 基、 $n=1, 2, 3$, Xは官能基)を有し他の一端に直鎖状フッ化炭素基を含むクロロシラン系界面活性剤を基体表面に化学吸着し単分子吸着膜を累積する工程を行なえば、より分子吸着密度の大きなフッ化炭素系化学吸着単分子膜を作製できる作用がある。

【0027】また、フロロカーボン基及びクロロシラン基を含む物質としては、 $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_n-\text{R}-\text{SiX}_p\text{Cl}_{3-p}$ 、さらにフロロカーボン基及びアルコキシシラン基を含む物質としては、 $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_n-\text{R}-\text{SiY}_q(\text{OA})_{3-q}$ を用いることが可能である。

【0028】さらに、形成されたフロロカーボン系ポリマー膜の硬度を調節するためには、フロロカーボン基及びクロロシラン基を含む物質を混ぜた非水系の溶媒の場合は、前記物質の架橋剤として $\text{SiX}_s\text{Cl}_{4-s}$ (X は H またはアルキル基などの置換基、 s は0または1または2)を添加して用い、フロロカーボン基及びアルコキシシラン基を含む物質を混ぜた溶媒の場合は、架橋剤として $\text{SiY}_t(\text{OA})_{4-t}$ (Y はアルキル基などの置換基、 OA はアルコキシ基、(ただし、 A は H またはアルキル基) t は0または1または2)を用いることで、作成されたフロロカーボン系ポリマー膜内の3次元架橋密度が調整でき、表面に任意の凸凹のあるフロロカーボン系ポリマー膜の硬度を制御できる作用がある。

【0029】

【実施例】本発明が適用できる基体としては、ガラス、

セラミック、金属、プラスチック様々なものがあるが、ガラス基体に適用するのが最も好ましい。以下一例を挙げて説明する。なお以下の実施例においては、単に%としているのは、重量%を意味する。

【0030】

【実施例1】たとえば、図1に示すように、親水性基体1〔ガラス等のセラミックス、AlやCu等の金属、表面を親水化したプラスチック基体（プラスチックの様な表面に酸化膜を持たない物質であれば、予め表面を酸素を含むプラズマ雰囲気中で、例えば100Wで20分処理して親水性化、すなわち表面に水酸基を導入しておけばよい。）〕の表面に直径が1乃至20ミクロン（好ましくは10ミクロン程度）のシリカ微粒子2（例えば、旭硝子社製のマイクロシェアーゲルDF10-60Aまたは120A等）及びシリケートガラス（例えば、信越化学工業社製のハードコーティング剤KP-1100Aまたは1100Bや東京応化工業社製のSi-80000等）を1:1程度の濃度で混合しキャスト法で塗布した後、500℃、30分加熱処理したりプラズマアッシング（300W、20分程度）を行なうと、表面にミクロンオーダーの凸凹のあるガラス層3が形成できる。次に、フロロカーボン基及びクロロシラン基を含む物質を混ぜた非水系の溶媒（例えば、 $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_n-\text{R}-\text{SiX}_p\text{Cl}_{3-p}$ 、（n、R、X、pは前記したとおり）を数パーセントの濃度でノルマルヘキサデカン90%クロロホルム10%の溶媒に溶解したもの）を塗布し、水分を含む雰囲気中で200℃30分程度ベーキングを行なうと、ガラス層3の表面は-OH基が露出しているため、フッ素を含むクロロシラン系界面活性剤のクロロシリル基と-OH基が脱塩酸反応して表面に $\cdots\text{Si}(\text{O}-)$ の結合が生成され、表面にミクロンオーダーの凸凹のあるガラス層表面にフッ素を含むシロキサンフロロカーボン系ポリマー膜4が化学結合した状態で凸凹に形成される（図5）。

【0031】例えば、ガラス基体表面に、微粒子として直径が約10ミクロンのDF10-60A、シリケートガラスとしてKP-1100Aを用いディップコートし350℃で熱処理（ベーキング）したら、表面に10ミクロン（ μm ）程度の凸凹のあるガラス層が得られた。さらにその後、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{SiCl}_3$ を用い、1重量%程度の濃度で溶かした80%n-ヘキサデカン、12%四塩化炭素、8%クロロホルム溶液を調整し、前記表面にSiOH結合を数多く持つポリシロキサン塗膜の形成された基体表面に塗布し、水分を含む雰囲気中で200℃30分程度ベーキングを行なうと、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{O}-)$ の結合が生成され、10ミクロン程度の凸凹を持つ1~5ミクロン厚さのフロロカーボン系コーティング膜4が製造できた（図4）。なお、この塗膜は基番目試験を行なっても殆ど剥離することがなかった。

【0032】このときまた、フロロカーボン基及びクロロシラン基を含む物質を混ぜた非水系の溶媒中に前記物質の架橋剤として $\text{SiX}_s\text{Cl}_{3-s}$ （XはHまたはアルキル基などの置換基、sは0または1または2）を添加（例えば、 SiCl_4 を3重量パーセント）しておけば、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{O}-)$ の結合が $-\text{Si}(\text{O}-)$ の結合を介して3次元的に架橋されて、 SiCl_4 を添加してない場合に比べ約2倍の硬度のフロロカーボン系コーティング膜が製造できた。ちなみに、このようにして作成された表面に10ミクロン（ μm ）程度の凹凸があるフロロカーボン系コーティング膜の水に対する濡れ角度は約130~140度であった。

【0033】

【実施例2】実施例1と同様に、図1に示したように基体上に表面が凸凹なガラス層を形成した後、フロロカーボン基及びアルコキシシラン基を含む物質を混ぜたアルコール溶媒（例えば、 $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_n-\text{R}-\text{SiY}_q(\text{OA})_{3-q}$ 、（nは0または整数、Rはアルキル基エチレン基、アセチレン基、Siまたは酸素原子を含む置換基、YはHまたはアルキル基などの置換基、OAはアルコキシ基（ただし、AはHまたはアルキル基）、qは0または1または2）を数パーセントの濃度でメタノールに溶解したもの）を塗布し、200℃30分程度ベーキングを行なうとガラス層3は表面に-OH基が露出しているため、フッ素を含むアルコキシシラン系界面活性剤のアルコキシ基と-OH基が脱アルコール反応して表面に $-\text{Si}(\text{O}-)$ の結合が生成され、凸凹なガラス層表面にフッ素を含むシロキサンフロロカーボン系ポリマー膜が実施例1と同様に形成される。

【0034】例えば、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ を用い、1%程度の濃度で溶かしたエタノール溶液を調整し、前記表面にSiOH結合を数多く持つポリシロキサン塗膜の形成された基体表面に塗布し、200℃、30分程度ベーキングを行なうと、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{O}-)$ の結合が生成され、10ミクロン程度の凸凹のある1~5ミクロン厚さのフロロカーボン系ポリマー膜が製造できた（図2）。なお、この塗膜は基番目試験を行なっても殆ど剥離することがなかった。

【0035】またこのときフロロカーボン基及びアルコキシシラン基を含む物質を混ぜた溶媒中に前記物質の架橋剤として $\text{SiY}_t(\text{OA})_{3-t}$ （Yはアルキル基などの置換基、OAはアルコキシ基、（ただし、AはHまたはアルキル基）tは0または1または2）を添加（例えば、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ を5重量パーセント）しておけば、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{O}-)$ の結合が $-\text{Si}(\text{O}-)$ の結合を介して3次元的に架橋されて、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ を添加してない場合に比べ約2~2.5倍の硬度のフロロカーボン系ポリマー膜が製造で

きた。

【0036】ちなみに、このようにして作成された表面に10ミクロン程度の凹凸があるフロロカーボン系ポリマー膜に水滴5を滴下した場合、水滴は突起部でのみフロロカーボン系ポリマー膜と接触するので、図3に示した如く極めて撥水性が高く、水に対する濡れ角度は約135~140度であった。

【0037】このときまた、フロロカーボン基及びアルコキシシラン基を含む物質を混ぜた溶媒中に前記物質の架橋剤として $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ を10重量パーセント添加しておいた場合、約4倍の硬度のフロロカーボン系ポリマー膜が製造できた。また、同様のコーティングをフロロカーボン系ポリマー(ポリ4フッ化エチレン)の微粒子をさらに20%分散添加したフロロカーボン基及びアルコキシシラン基を含む物質を混ぜた非水系の溶媒を用いて行なった場合、硬度は従来並となったが従来に比べて極めて密着性が優れた撥水撥油性の高いフロロカーボン系ポリマー膜が製造できた。

【0038】さらにまた、上記実施例では試薬として $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ を用いたが、アルキル鎖部分にエチレン基やアセチレン基を付加したり組み込んでおけば、塗膜形成後5メガラド程度の電子線照射で架橋できるのでさらに10倍程度の硬度の塗膜も容易に得られる。

【0039】またフロロカーボン系界面活性剤として上記のもの以外にも、 $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2)_6(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 等が利用できる。

【0040】

【実施例3】実施例1と同様に、図1に示したようにガラス基体上に表面が凸凹なガラス層を形成した後、フロロカーボン基及びクロロシラン基を含む物質を混ぜた非水系の溶媒、例えば、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ を用い、1%程度の濃度で溶かした80%*n*-ヘキサデカン、12%四塩化炭素、8%クロロホルム溶液を調整し、前記表面に SiOH 結合を数多く持つ単分子膜の形成された基材を30分程度浸漬すると、基体表面に $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{O}-)$ の結合が生成され、フッ素を含む撥水撥油膜4(化学吸着単分子膜)がガラス層と化学結合した状態で凸凹に形成できた(図4)。なお、この撥水撥油膜4(単分子膜)は着目試験を行なっても全く剥離することがなかった。また、この場合、フロロカーボン基は配向した状態で表面に形成されるため、表面エネルギーが極めて低く、水に対する濡れ角度は135~145度であった。

【0041】さらにまた、上記実施例では、フロロカーボン系界面活性剤として $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{S}$

SiCl_3 を用いたが、アルキル鎖部分にエチレン基やアセチレン基を付加したり組み込んでおけば、単分子膜形成後5メガラド程度の電子線照射で架橋できるのでさらに硬度を向上させることも可能である。

【0042】なお、フロロカーボン系界面活性剤として上記のもの以外にも $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_4\text{SiCl}_3$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2)_6(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_4\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_4\text{SiCl}_3$ 等が利用できる。

【0043】

【実施例4】まず、加工の終了したガラス板を用意し、有機溶媒で洗浄した後、表面をサンドブラスト法を用いて粗面処理して表面にサブミクロン(0.1乃至1.0)オーダーの凸凹、例えば0.4乃至0.9ミクロン程度凸凹を形成する。なお、この方法以外にフッ酸を用いた化学エッチング法やサンドペーパーによるラビング法が利用できる。次に、フッ化炭素基及びクロロシラン基を含む物質を混ぜた非水系の溶媒、例えば、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ を用い、1%程度の濃度で溶かした80%*n*-ヘキサデカン(トルエン、キシレン、ジシクロヘキシルでもよい)、12%四塩化炭素、8%クロロホルム溶液を調整し、前記ガラス板を2時間程度浸漬すると、ガラス板の表面は自然酸化膜が形成されており、その酸化膜表面には水酸基が多数含まれているので、フッ化炭素基及びクロロシラン基を含む物質の SiCl 基と前記水酸基が反応し脱塩酸反応が生じガラス表面全面に亘り、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{O}-)$ の結合が生成され、フッ素を含む単分子膜がガラス板の表面と化学結合した状態で約15オングストロームの膜厚で形成できた。なお、単分子膜はきわめて強固に化学結合しているので全く剥離することがなかった。なお、ガラス板の材質が、アクリル樹脂やポリカーボネート樹脂等のプラスチックの場合には、粗面化処理後、表面をプラズマ処理(300W、10分程度)して表面を酸化し親水性とすること、および吸着液をフレオン溶剤に換えることで同様の技術を用いることが可能であつた。

【0044】このガラス板を用い実使用を試みたが、処理しないものに比べ汚物の付着を大幅に低減できた、また、たとえ付着した場合にもブラシでこする程度で簡単に除去できた。このとき、傷は全く付かなかった。また、油脂分汚れでも除去は水洗のみで可能であった。水に対する濡れ性は蓮の葉並みであり、濡れ角度は155度であった。

【0045】

【実施例5】親水性ではあるが水酸基を含む割合が少ないアルミ板の場合、表面を電解エッチングして表面に0.5乃至0.8ミクロン程度凸凹を形成する。なおこの方法以外にフッ酸を用いた化学エッチング法や真空

中でのプラズマによるスパッタリング法、サンドペーパーによるラッピング法などが利用できる。また金属ならすべて同じように使用可能であるが、材質が、アクリル樹脂やポリカーボネート樹脂等のプラスチックの場合には、表面を荒した後、200W、10分程度プラズマ処理して表面を酸化し親水性とすることで、同様の技術を用いることが可能となる。

【0046】次に、クロロシリル基を複数個含む物質（例えば、 SiCl_4 、または SiHCl_3 、 SiH_2Cl_2 、 $\text{Cl}-(\text{SiCl}_2\text{O})_n-\text{SiCl}_3$ （ n は整数）、特に、 SiCl_4 を用いれば、分子が小さく水酸基に対する活性も大きいので、アルミ板表面を均一に親水化する効果が大きい）を混ぜた非水系溶媒、例えばクロロホルム溶媒に1重量パーセント溶解した溶液に30分間程度浸漬すると、アルミ板表面には親水性のOH基が多少とも存在するので表面で脱塩酸反応が生じクロロシリル基を複数個含む物質のクロロシラン単分子膜が形成される。

【0047】例えば、クロロシリル基を複数個含む物質として SiCl_4 を用いれば、アルミ板表面には少量の親水性のOH基が露出されているので、表面で脱塩酸反応が生じ $\text{Cl}_3\text{SiO}-$ や $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{O}-)_2$ の様に分子が $-\text{SiO}-$ 結合を介して表面に固定される。

【0048】その後、非水系の溶媒例えばクロロホルムで洗浄して、さらに水で洗浄すると、アルミ板と反応していない SiCl_4 分子は除去され、アルミ板表面に $(\text{OH})_3\text{SiO}-$ や $(\text{OH})_2\text{Si}(\text{O}-)_2$ 等のシロキサン単分子膜が得られる。

【0049】なお、このときできた単分子膜はアルミ板とは $-\text{SiO}-$ の化学結合を介して完全に結合されているので剥がれることが全く無い。また、得られた単分子膜は表面に SiOH （シラノール）結合を数多く持つ。当初の水酸基の約3倍程度の数が生成される。

【0050】そこでさらに、フッ化炭素基及びクロロシラン基を含む物質を混ぜた非水系の溶媒、例えば、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ を用い、1%程度の濃度で溶かした80% n -ヘキサデカン、12%四塩化炭素、8%クロロホルム溶液を調整し、前記表面に SiOH 結合を数多く持つ単分子膜の形成されたアルミ板を1時間程度浸漬すると、アルミ板表面に $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{O}-)_3$ の結合が生成され、フッ素を含む単分子膜4が下層のシロキサン単分子膜と化学結合した状態でアルミ板表面全面に亘り約15オングストロームの膜厚で形成できた。なお、単分子膜は剥離試験を行っても全く剥離することがなかった。また、水に対する濡れ角度は約155度であった。

【0051】さらにまた、上記実施例では、フッ化炭素系界面活性剤として $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ を用いたが、フッ化炭素系界面活性剤として上記のもの以外にも $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{11}\text{SiCl}_3$ 、 CF_3

、 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_{11}\text{SiCl}_3$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2)_4(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_9\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_{11}\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{C}(\text{F}_2)_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ 等が利用できる。

【0052】なお、第4の実施例において、アルミ板の代わりにガラス板を用い、フッ化炭素基及びクロロシラン基を含む物質を化学吸着する際、防曇効果を付与するため親水性のままで残したい面（例えば内面）に有機溶媒不溶性の親水性被膜（例えば、ボパール（ポリビニルアルコール）やブルランの水溶液を塗布し数ミクロン厚さのとする）を形成しておくことで、吸着終了後前記親水性被膜を水洗除去して、表面が撥水撥油防汚性単分子膜で、内面が親水性の水酸基を有する単分子膜（シロキサン膜）の透光ガラスが得られた。このガラスで防曇効果を確かめたが、親水性のままで残したガラス面は、水に対してきわめて濡れ易く全く曇ることがなかった。

【0053】また、吸着用試薬の分子の長さを変えたものの2種を混合して（例えば、 $\text{F}(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_9\text{SiCl}_3$ と、 $\text{F}(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_9\text{SiCl}_3$ 、あるいは、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ と、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ の組合せで、組成を3:1~1:3とする）吸着すれば、部材表面を分子レベルで凸凹にする事が可能であり、撥水撥油性がさらに良くなる。

【0054】

【発明の効果】以上説明した通り、本発明の方法を用いれば、AlやCu、ステンレスの様な金属や金属酸化物のセラミクスあるいはガラスやプラスチック基体にも、撥水撥油性膜の優れたフロロカーボン系単分子膜を基体と化学結合した状態で高密度にピンホール無く形成できる。従って、耐久性が極めて高く撥水撥油性の優れた高性能フロロカーボン系被膜を提供できる効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施例の撥水撥油性被膜の製造工程を説明するための工程断面概念図である。

【図2】 本発明の一実施例の撥水撥油性被膜の製造工程を説明するための工程断面概念図である。

【図3】 本発明の一実施例の撥水撥油性被膜上に水滴を滴下した場合の断面概念図である。

【図4】 図2におけるA部分を分子レベルまで拡大した撥水撥油性被膜断面概念図である。

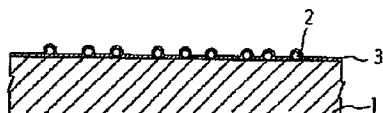
【図5】 本発明の一実施例の単分子膜状撥水撥油性被膜の製造工程を説明するために分子レベルまで拡大した撥水撥油性被膜の断面概念図である。

【符号の説明】

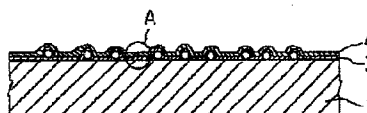
- 1 ガラス基体
- 2 微粒子
- 3 シリケートガラス膜
- 4 撥水撥油性膜（単分子膜）

5 水滴

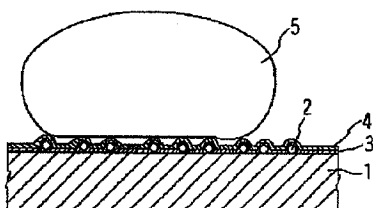
【図1】



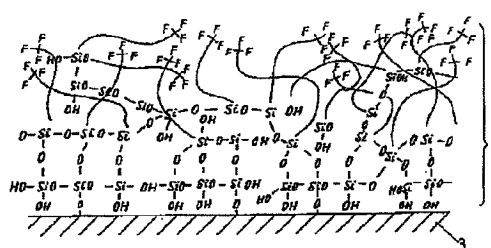
【図2】



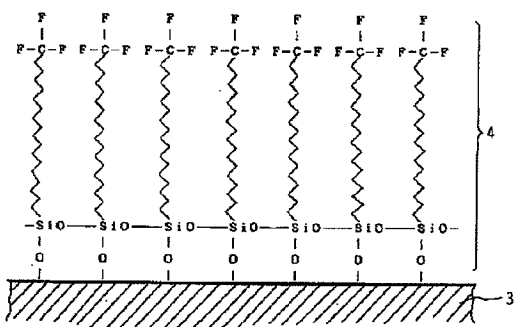
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

C09K 3/18

識別記号

104

FI

C09K 3/18

104